



Drw

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Mika JOKINEN et al.

Serial Number: 09/913,643

Group Art Unit: 1615

Filed: October 19, 2001

Examiner: Fubara, Blessing M.

For: BIODEGRADABLE CERAMIC FIBRES FROM SILICA SOLS

TRANSMITTAL OF PARTIAL TRANSLATION

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 20, 2004

Sir:

Transmitted herewith is a partial English translation of German patent publication DE 196 09 551. The following excerpts have been translated:

1. Original Abstract;
2. Column 3, lines 20-52;
3. Column 4, lines 14-24;
4. Column 6, line 50 to column 7, line 23 - the sole example

in the patent.

It is believed the above excerpts are the most relevant to the claimed invention.

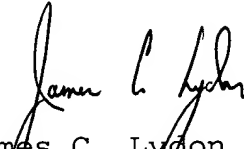
It is not believed any fee is required for entry and consideration of this Transmittal. Nevertheless, the Commissioner

U.S. Appln. S.N. 09/913,643
TRANSMITTAL OF PARTIAL TRANSLATION

PATENT

is authorized to charge our Deposit Account No. 50-1258 in the amount of any such required fee.

Respectfully submitted,



James C. Lydon
Reg. No. 30,082

Attorney Case No.: TUR-115
100 Daingerfield Road
Suite 100
Alexandria, Virginia 22314
Telephone: (703) 838-0445
Facsimile: (703) 838-0447

Enclosure:

Partial Translation of German Patent DE 196 09 551

Abstract

Biodegradable and/or biologically resorbable (continuous) fibres, a method for their preparation and their use as reinforcing fibres

The invention relates to biodegradable and/or biologically resorbable (continuous) fibres and a method for their preparation. The (continuous) fibres are obtained by partial or complete hydrolytic condensation of one or more hydrolytically condensable silicon compounds and/or precondensates derived therefrom. The hydrolytic condensation is performed under the effect of water and eventually in the presence of a catalyst and/or a solvent and preferably according to a sol-gel-method. With this partial or complete hydrolytic condensation is obtained a spinning mass, which can be processed to continuous and/or long and/or short fibres by conventional methods.

Column 3, lines 20 – 52:

The fibres according to the invention show, depending on the initial mixture for the spinning mass, round, oval or bone-shaped forms of cross-section. The diameters of the fibres according to the invention are, depending on the spinning conditions, between 5 and 50 μm , preferably between 10 and 20 μm . The cross-section surfaces show values between 100 and 500 μm^2 , preferably between 150 and 250 μm^2 . The fibres according to the invention have tensile strengths of 100 - 800 Mpa and E-modules of 15 GPa. The average ultimate elongation of the fibres according to the invention is at circa 2 %.

It was unexpectedly found out that the fibres according to the invention are biodegradable and biologically resorbable and dissolve in weakly basic, body-like fluids having degradation rates between 10 and 100 nm fibre radius per day, whereby the degradation rate correlates with the amount of silanol groups of the fibre. A fibre according to the invention having a diameter of 10 μm is thus completely degraded within 50 – 500 days.

After complete hydrolysis of the spinning mass the fibres according to the invention have a formal chemical composition $\text{Si}_n(\text{OH})_{2x}\text{O}_{2n-x}$. With the degree or extent of the condensation (polycondensation), i.e. with the amount of the remaining silanol groups the degradation rate and the resorbability of the fibres according to the invention can be controlled intentionally and adjusted to the requirements of the application in question. The smaller is the extent of the condensation, i.e. the higher is the amount of the remaining OH-groups, the higher is the degradation rate and the higher is the resorbability of the fibres according to the invention.

Column 4, lines 14 – 24

Through the silanol content of the fibres according to the invention their degradation rate and their resorbability can be affected intentionally and thus adjusted to the requirements of the application purpose in question. In case of fast curing tissue, for example, it has to be aimed at a higher degradation rate of the implanted composite material as in case of more slowly occurring curing processes. Respectively, fibres according to the invention have higher silanol content for fast resorbing implants as for those to be resorbed slowly.

Column 6, line 50 ff.

Example

The educts TEOS (tetraetoxysilane), EtOH, H_2O ja HNO_3 are mixed in the molar ratio of 1 : 1,26 : x : 0.01 (with x = 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 and 2,0) and stirred intensively 5 hours in room temperature. The resulting solvents are placed in open dishes in a water bath warmed up to 70° C, wherein they remain until to a defined weight loss. After that it is cooled and filtered through a refined steel net having a mesh size of 1 mm x 1 mm. The filtrate is subjected to an aging time of from 6 hours to 6 months depending on the weight loss in a closed dish at a temperature of 3°C. The resulting spinning mass is very homogeneous and stable and spinnable for some time.

The manufacturing of fibres is performed in a dry-spinning device. The spinning mass is filled into a spinning head cooled to -15°C under a pressure of 10 – 15 bar first through a

refined steel net having a mesh size of $80\ \mu\text{m}$ $20 \times 80\ \mu\text{m}$ and then pressed through the nozzle having a diameter of $100\ \mu\text{m}$.

The resulting continuous thread is wrapped after a drying path of 1 m on a rotating cylinder.

The resulting fibres show, depending on the initial mixture, i.e. on the amount of water added, round, oval or bone-shaped cross-section forms having diameters between 5 and $30\ \mu\text{m}$. The cross-section surfaces are between 100 and $400\ \mu\text{m}^2$. The fibre surface is flat and has no wave profile in any case. The tensile strength measurements of the fibres gave values of 100 – 800 Mpa.

IR-spectra made of fibre material show a Si – OH -bond at $950\ \text{cm}^{-1}$ and C – H signals at $3000\ \text{cm}^{-1}$. Also a partially hydrolysed and partially condensated etoxy-silanol-fibre is at hand. After circa 2 months storage in room temperature no more C –H-vibration bonds are to be found in the IR-spectrum.

The fibres have changed to partially condensated silanol-fibres, which are stable over a time period of several months.



②1 Aktenzeichen: 196 09 551.4-43
②2 Anmeldetag: 12. 3. 96
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 17. 7. 97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦2 Erfinder:

Glaubitt, Walther, Dipl.-Ing., 97209 Veitshöchheim,
DE; Thierauf, Axel, Dr.rer.nat., 97072 Würzburg, DE;
Kursawe, Monika, 97084 Würzburg, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 35 10 753 C2
DE 29 00 991 C2

⑤4 Biologisch degradierbare und/oder biologisch resorbierbare (Endlos) Fasern, Verfahren zu deren Herstellung
und deren Verwendung als Verstärkungsfasern

⑤7 Die Erfindung betrifft biologisch degradierbare und/oder
biologisch resorbierbare (Endlos)Fasern und Verfahren zu
deren Herstellung. Die (Endlos) Fasern werden durch partielle oder vollständige hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Silicium-Verbindungen und/oder von diesen abgeleiteten Vorkondensaten erhalten. Die hydrolytische Kondensation wird durch Einwirken von Wasser und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels und vorzugsweise nach einem Sol-Gel-Verfahren durchgeführt. Durch diese partielle oder vollständige hydrolytische Kondensation wird eine Spinnmasse erhalten, die nach üblichen Methoden zu Endlos- und/oder Lang- und/oder Kurzfasern verarbeitet werden kann.

Die Erfindung betrifft biologisch degradierbare und/oder biologisch resorbierbare (Endlos) Fasern, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Verstärkungsfasern.

Als Fasermaterial im menschlichen Gewebe werden organische Polymerfasern eingesetzt (US 3,297,033; L. Fambri, A. Pegoretti, M. Mazzurana, C. Migliaresi, J. Mat. Sci.: Materials in Medicine, 5, 1994, 679; P. Ylinen, J. Mat. Sci.: Materials in Medicine, 5, 1994, 522; D. G. Tunc, Clinical Materials, 8, 1991, 119; R. A. Olson, D. L. Roberts, D. B. Osbon, Oral. Surg., 53, 1982, 441; J. W. Leenslag, M. T. Kroes, A. J. Pennings, B. Van Cer Lei, New Polym. Mater., 1, 1988, 111; C. M. Agraval, K. F. Haas, D. A. Leopold, H. G. Clark, Biomaterials, 13, 1992, 176; D. H. Lewis in: Biodegradable polymers as drug delivery systems, eds. M. Chasin, R. Langer, Marcel Dekker, New York, 1990, 1; S. H. Hyon, K. Jamshidi, Y. Ikada in Polymers as biomaterials, eds. S. Shalaby, A. S. Hoffmann, B. D. Ratner, T. A. Horbett, Plenum Press, New York, 1984, 51).

In der Medizintechnik sind jedoch biologisch degradierbare und/oder resorbierbare Werkstoffe gefragt, die z. B. in der Chirurgie eingesetzt werden können, um etwa gebrochene Knochen im menschlichen Körper solange zu fixieren, bis der Bruch verheilt ist. Zur Fixierung dienen z. B. Schrauben, die aus biologisch degradierbaren und/oder biologisch resorbierbaren organischen Polymeren gefertigt sind. Deren großer Vorteil gegenüber herkömmlichen Metallschrauben ist z. B. die Resorbierbarkeit im menschlichen Körper nach erfolgter Heilung, die in der Regel bei einigen Monaten liegt. Durch die Resorption des Implantates sind Reoperationen zur Entfernung des eingebrachten Materials nicht mehr erforderlich.

Leider weisen jedoch biologisch degradierbare Osteosynthesematerialien nach dem Stand der Technik, die z. B. aus Derivaten der Milchsäure (Polylactide) bestehen, einen gravierenden Nachteil auf. Sie sind, verglichen mit metallischen Werkstoffen, mechanisch nicht so stark belastbar. Es ist zu erwarten, daß durch das Einbringen von Verstärkungsfasern in den Kompaktwerkstoff dessen mechanische Festigkeit beträchtlich gesteigert werden kann. Allerdings ist es erforderlich, daß sich die Fasern unter den im menschlichen Organismus herrschenden Bedingungen ebenso schnell bzw. langsam auflösen, wie der Polylactid-Werkstoff selbst.

Nach dem Stand der Technik werden nicht resorbierbare Kohlenstofffasern zur Herstellung von Verbundmaterialien und zu deren Verstärkung verwendet. Derartige Werkstoffe werden z. B. zu Reparaturen von Sehnen oder Bändern eingesetzt. Nachteil ist jedoch, daß Fremdmaterial im Organismus verbleibt, das Entzündungen und andere negative Reaktionen hervorrufen kann.

Metallimplantate unterscheiden sich in ihren mechanischen Eigenschaften stark von denjenigen des Körpergewebes und weisen damit einen weiteren Nachteil auf. Metalle sind wesentlich fester als natürliche Knochen. Dies führt in unmittelbarer Umgebung des Metallimplantates zur Resorption von Knochensubstanz, mit der Konsequenz, daß sich das Implantat lockert. Es wäre vorteilhaft, wenn Werkstoffe zur Verfügung ständen, die sich in ihren mechanischen Eigenschaften denjenigen des Gewebes anpassen ließen.

Steve T. Lin et al. beschreiben in Biomaterials 1994, Vol. 15 No. 13, S. 1057 — 1061, bioabsorbierbare Fasern

aus Calcium-Eisen-Phosphat-Gläsern. Diese werden jedoch über ein sehr energieaufwendiges und kostenintensives Schmelzverfahren hergestellt.

Aus der DE 2 90 09 991 C2 sind Kieselsäurefasern bekannt, die auch als Verstärkungsfasern in Faserverbundwerkstoffen eingesetzt werden können. Die dort beschriebenen Fasern werden durch Behandeln von Wasserglasfasern mit Säuren oder Salzlösungen erhalten, wodurch die resultierenden Fasern neben SiO₂ und kleineren Mengen Wasser keine weiteren Bestandteile enthalten, was zur Folge hat, daß diese Fasern nur eine äußerst geringe Auflöserate zeigen und damit als resorbierbares Material nicht eingesetzt werden können.

In der DE 35 10 753 C2 wird hochtemperaturbeständiges Siliciumdioxidfasermaterial beschrieben, das durch Trockenverspinnen von Wasserglas, anschließender Dehydratisierung und einstündiger Temperung bei 1500°C gewonnen wird. Dieses Fasermaterial hat einen sehr hohen SiO₂-Gehalt von mehr als 95 Gew.-%, eine Dichte zwischen 1.9 und 2.4 g/cm³ und einen Gehalt an mikrokristallinen Cristoballitbereichen von 5% bis 10%. Diese Fasern zeigen ebenfalls sehr langsame Abbauraten in körperlähnlichen Medien und lassen zudem Gewebereaktionen auf die kristallinen Bereiche erwarten, was einen Einsatz in der Medizintechnik nicht zuläßt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, biologisch degradierbare und/oder biologisch resorbierbare (Endlos) Fasern bereit zu stellen, die z. B. als Verstärkungsfasern für biologisch degradierbare und/oder biologisch resorbierbare (Implantat) Werkstoffe eingesetzt werden können. Die toxikologischen Eigenschaften und die biologische Verträglichkeit dieser Fasern sollen entsprechend dem jeweiligen Anwendungsfall eingestellt werden können, so daß diese Fasern bei Bedarf auch in der Humanmedizin einsetzbar sind. Ferner soll die Resorbierbarkeit der Fasern gesteuert und den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden können. So bestehen z. B. unterschiedliche Anforderungen an die Abbauraten von Implantaten aus Verbundwerkstoffen für schnell heilendes Gewebe und für langsam verlaufende Heilungsprozesse. Die Fasern sollen zur Herstellung von biologisch degradierbaren Verbundmaterialien geeignet sein, insbesondere sollen sie als Verstärkungskomponente in Polymere, z. B. in Polylactide, eingebracht werden können. Diese Verbundwerkstoffe sollen dann zu Schrauben, Platten, Bändern oder Nahtmaterialien verarbeitbar sein. Die Fasern sollen Kohlenstofffasern ersetzen können und zur Herstellung von im menschlichen Organismus vollständig resorbierbaren Implantaten (z. B. für Sehnen oder Bänder) geeignet sein, so daß nach der Resorption kein Fremdmaterial im Organismus verbleibt, das Entzündungen oder andere negative Reaktionen hervorrufen kann. Ferner sollen die Fasern so geartet sein, daß die mechanischen Eigenschaften der Verbundmaterialien durch die Fasern an diejenigen des Gewebes im menschlichen Organismus angepaßt werden können. Die Fasern sollen nicht nur als Verstärkungskomponente in Verbundwerkstoffen eingesetzt werden können, sondern auch als chirurgisches Nahtmaterial.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ferner, ein Verfahren bereit zu stellen, mit welchem biologisch degradierbare und/oder biologisch resorbierbare Fasern (Endlos- und/oder Kurzfasern) mit den oben genannten Eigenschaften gefertigt werden können. Das Verfahren soll so ausgelegt sein, daß Fasern mit definierten mechanischen Kennwerten resultieren und daß sowohl Endlos- als auch Lang- oder Kurzfasern gefertigt werden

können. Das Verfahren soll ferner so variabel sein, daß die toxikologischen Eigenschaften, die Resorbierbarkeit und die Abbaurate der Fasern den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden können. Außerdem soll das Verfahren nicht energieaufwendig und nicht kostenintensiv sein.

Gelöst wird diese Aufgabe durch (Endlos)Fasern, die durch partielle oder vollständige hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Silicium-Verbindungen und/oder von diesen abgeleiteten Vorkondensaten erhalten werden. Die hydrolytische Kondensation wird durch Einwirken von Wasser und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels und vorzugsweise nach einem Sol-Gel-Verfahren durchgeführt.

Durch diese partielle oder vollständige hydrolytische Kondensation wird eine Spinnmasse erhalten, die nach üblichen Methoden zu Endlos- und/oder Lang- und/oder Kurzfasern verarbeitet werden kann.

Die erfindungsgemäßen Fasern zeigen in Abhängigkeit vom Ansatz für die Spinnmasse runde, ovale oder knochenförmige Querschnittsformen. Die Durchmesser der erfindungsgemäßen Fasern liegen in Abhängigkeit der Spinnbedingungen zwischen 5 und 50 µm, bevorzugt zwischen 10 und 20 µm. Die Querschnittsflächen weisen Werte zwischen 100 und 500 µm², bevorzugt zwischen 150 und 250 µm² auf. Die erfindungsgemäßen Fasern zeigen Zugfestigkeiten von 100 bis 800 MPa und E-Module von 15 GPa. Die mittlere Bruchdehnung der erfindungsgemäßen Fasern liegt bei ca. 2%.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Fasern biologisch degradierbar und biologisch resorbierbar sind und sich in schwach basischen, körperähnlichen Flüssigkeiten mit Abbauraten zwischen 10 und 100 nm Faserradius pro Tag auflösen, wobei die Abbaurate mit der Zahl der Silanol-Gruppen der Faser korreliert. Eine erfindungsgemäße Faser mit einem Durchmesser von 10 µm wird somit innerhalb von 50 bis 500 Tagen vollständig abgebaut.

Nach vollständiger Hydrolyse der Spinnmasse haben die erfindungsgemäßen Fasern die formale chemische Zusammensetzung $\text{Si}_n(\text{OH})_{2x}\text{O}_{2n-x}$. Durch den Grad bzw. das Ausmaß der Kondensation (Polykondensation), d. h. durch die Anzahl der verbliebenen Silanol-Gruppen, kann die Abbaurate und die Resorbierbarkeit der erfindungsgemäßen Fasern gezielt gesteuert und den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden. Je geringer das Ausmaß der Kondensation, d. h. je höher die Anzahl der verbliebenen OH-Gruppen, desto höher ist die Abbaurate und desto größer ist die Resorbierbarkeit der erfindungsgemäßen Fasern.

Die erfindungsgemäßen Fasern können zur Herstellung biologisch degradierbarer und/oder resorbierbarer Verbundmaterialien eingesetzt werden, indem sie z. B. als Verstärkungskomponenten in biologisch degradierbare und/oder resorbierbare Polymere, z. B. in Polylactide, Polyglycolide, Hydroxyapatite, Polyesteramide, Stärke, BIOCELLAT®, Polydioxanone, PDS, GEL-FILM®, Biofix®, TCP, DXO, Polyglactin, PLA/PG-Copolymer oder Ca-Phosphate eingebracht werden. Die auf diese Weise erzeugten Verbundwerkstoffe können z. B. zu Schrauben, Platten oder Bändern verarbeitet werden. Durch die Kombination von biologisch degradierbaren, anorganischen Fasern mit biologisch degradierbaren Polymeren werden biologisch degradierbare Werkstoffe hergestellt, die in ihren mechanischen Eigenschaften denen der reinen Polymerkompaktwerk-

stoffen deutlich überlegen sind. Damit wird ein vorzeitiges mechanisches Versagen biologisch degradierbarer Implantate verhindert. Die erfindungsgemäßen Fasern können Kohlenstofffasern ersetzen, die zur Herstellung von Verbundmaterialien, z. B. für die Reparatur von Sehnen oder Bändern, eingesetzt werden. Mit dem Ersatz der nicht resorbierbaren Kohlenstofffasern durch die erfindungsgemäßen Fasern stehen nun Werkstoffe für Implantate (z. B. für Sehnen oder Bänder) zur Verfügung, die im menschlichen Organismus vollständig resorbierbar sind. Es verbleibt kein Fremdmaterial im Organismus, welches Entzündungen oder andere negative Reaktionen hervorrufen kann.

Durch den Silanol-Gehalt der erfindungsgemäßen Fasern kann deren Abbaurate und deren Resorbierbarkeit gezielt beeinflusst und damit den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungszweckes angepaßt werden. Bei schnell heilendem Gewebe z. B. ist eine höhere Abbaurate des implantierten Verbundwerkstoffes anzustreben als bei langsam verlaufenden Heilungsprozessen. Dem entsprechend werden erfindungsgemäße Fasern für schnell zu resorbierende Implantate einen höheren Silanol-Gehalt aufweisen als für solche, die langsam resorbiert werden sollen.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Fasern können auch durch das Ausmaß der Hydrolyse gezielt gesteuert und den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden. Werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern Silicium-Verbindungen eingesetzt, die im Molekül mindestens eine organische, hydrolysierbare Gruppe (z. B. $-\text{OC}_2\text{H}_5$) aufweisen, so verbleiben bei unvollständiger Hydrolyse $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Gruppen in der Faser, die deren mechanische Eigenschaften beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Fasern können auch direkt als chirurgisches Nahtmaterial verwendet werden. Ebenso ist es möglich, die erfindungsgemäßen Fasern zur Herstellung von Wirkstoffdepots einzusetzen, wobei im Zuge des Faserabbaus im Organismus die Wirkstoffe nach und nach freigesetzt werden. Ebenso ist es möglich, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Fasern die Textur von Implantaten so zu verändern, daß durch eine faserige Oberfläche die Bildung von Kollagen angeregt wird, so daß sich auf dem Implantat eine stabile biologische Oberfläche bildet und damit dessen Bioverträglichkeit verbessert.

Die Herstellung der Spinnmasse, d. h. die hydrolytische Kondensation der hydrolysierbaren Silicium-Verbindungen, erfolgt vorzugsweise nach einem Sol-Gel-Verfahren, wie es z. B. in den DE-A1 27 58 414, 27 58 415, 30 11 761, 38 26 715 und 38 35 968 beschrieben ist. In den meisten Fällen kann die hydrolytische Kondensation dadurch erfolgen, daß man den zu hydrolysierenden Silicium-Verbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt — vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators — und die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt.

Vorzugsweise werden zur Herstellung der Spinnmasse Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt,

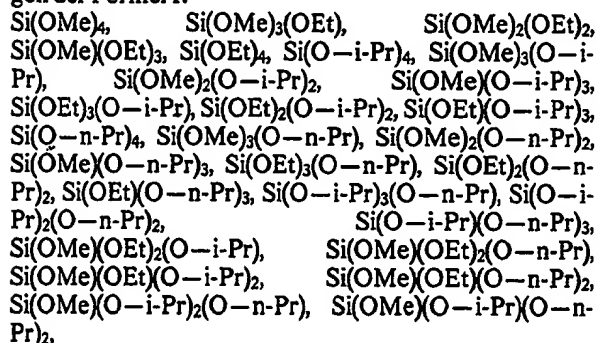


in der die Reste X gleich oder verschieden sind und Hydroxy, Wasserstoff, Halogen, Amino, Alkoxy, Acy-

loxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl bedeuten und sich von Alkyl-Resten ableiten, die gegebenenfalls substituierte geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und vorzugsweise niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen darstellen, und durch Sauerstoff- oder Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

Ebenso ist es möglich, Mischungen von Silicium-Verbindungen der Formel I, von diesen abgeleitete Vorkondensate oder Mischungen aus Monomeren und Vorkondensaten einzusetzen.

Silane der Formel I sind käuflich erwerbbar oder nach Methoden herstellbar, wie sie z. B. in "Chemie und Technologie der Silicone" (W. Noll, Verlag Chemie, Weinheim, 1968) beschrieben sind. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für Verbindungen der Formel I:



Bei bevorzugten Ausführungsformen zur Herstellung der Spinnmasse wird zur Hydrolyse eine so große Menge an Wasser eingesetzt, daß das molare Verhältnis von $\text{SiX}_4 : \text{H}_2\text{O}$ zwischen 1 : 1 und 1 : 10 liegt, bevorzugt zwischen 1 : 1.5 und 1 : 2.5.

Wird kein Phasentransferkatalysator eingesetzt, so ist es bevorzugt, wenn zur Herstellung der Spinnmasse ein wasserlösliches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch (LM) eingesetzt wird, damit Silicium-Verbindung(en) und Wasser eine homogene Phase bilden. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für geeignete Lösungsmittel Methanol, Ethanol, n-Propanol und i-Propanol. Auch Mischungen sind möglich. Besonders bevorzugt ist es, wenn das molare Verhältnis $\text{LM} : \text{SiX}_4$ mindestens 1 : 1 beträgt. Wird ein Phasentransferkatalysator eingesetzt, ist die Anwesenheit eines wasserlöslichen Lösungsmittels nicht unbedingt erforderlich.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen zur Herstellung der Spinnmasse wird die Mischung aus hydrolysierbarer Silicium-Verbindung, wasserlöslichem Lösungsmittel, Wasser und Katalysator so lange gerührt, bis sich ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, die Hydrolyse also quasi beendet ist.

Des weiteren ist es bevorzugt, wenn zur Herstellung der Spinnmasse nach beendeter Hydrolyse aus der resultierenden Mischung solange Lösungsmittel nach üblichen Methoden entfernt wird, bis die verbliebene Mischung bei Raumtemperatur und einem Schergefälle von 20 s^{-1} eine Viskosität zwischen 0.05 und $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, vorzugsweise zwischen 0.5 und $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ aufweist.

Zur Herstellung von besonders homogenen Fasern ist es bevorzugt, wenn die Spinnmasse vor dem Spinnvorgang einer weiteren Filtration unterzogen wird.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen, hochwertigen

gen Endlosfasern mit einer glatten Faseroberfläche hat sich folgendes Vorgehen zur Bereitung der Spinnmasse als besonders vorteilhaft erwiesen. Man fertigt eine Spinnmasse durch hydrolytische (Teil)Kondensation einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel I und/oder von diesen abgeleiteten Vorkondensaten durch Zugabe von Wasser und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators, wobei eine so große Menge an Wasser eingesetzt wird, daß das molare Verhältnis $\text{SiX}_4 : \text{H}_2\text{O}$ zwischen 1 : 1 und 1 : 10 liegt, bevorzugt zwischen 1 : 1 und 1 : 1.5. Es wird eine so große Menge eines wasserlöslichen Lösungsmittels (LM) oder Lösungsmittelgemisches eingesetzt, daß das molare Verhältnis $\text{LM} : \text{SiX}_4 \geq 1$ ist. Nach beendeter Hydrolyse

und Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes wird das LM so weit entfernt, bis die resultierende Mischung bei Raumtemperatur und einem Schergefälle von 20 s^{-1} eine Viskosität zwischen 0.05 und $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ zeigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches wird die resultierende Mischung einer Filtration unterworfen. Bevorzugt ist es, wenn die Viskosität zwischen 0.5 und $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ liegt oder wenn die Maschenweite des Filtrationsmediums 0.5 bis 1.5 mm beträgt. Besonders bevorzugt ist es, wenn das Filtrationsmedium eine Maschenweite von 1 mm aufweist. Nach der Filtration wird die resultierende Mischung so lange stehen gelassen, bis sie Spinnfähigkeit erreicht. In Abhängigkeit der Temperatur liegt diese Reifezeit zwischen einigen Stunden (z. B. 6 Std.) und einigen Monaten und wird durch den Restgehalt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches bestimmt. Nach Ablauf der Reifezeit wird eine homogene, gut handhabbare Spinnmasse erhalten, die einige Zeit (30 Minuten bis einige Stunden) stabil und damit spinnbar bleibt, bevor sie vergelt. Die Spinnmasse wird zu Fäden verarbeitet, die gegebenenfalls noch getrocknet werden.

Auf diese Weise werden besonders homogene Endlosfasern erhalten.

Die auf diese Weise gefertigten Fasern können noch hydrolysierbare Gruppen X aufweisen, die, wenn sie nicht erwünscht sind, durch Lagerung bei Raumtemperatur im Laufe der Zeit verschwinden. Dies ist IR-spektroskopisch verfolgbare.

Anhand eines Ausführungsbeispiels wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern näher erläutert.

Beispiel

Die Edukte TEOS (Tetraethoxysilan), EtOH, H_2O und HNO_3 werden im molaren Verhältnis von 1 : 1.26 : x : 0.01 (mit x = 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 und 2.0) vermischt und 5 Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die resultierenden Lösungen werden in offenen Gefäßen in ein auf 70°C temperiertes Wasserbad gehängt, worin sie bis zu einem definierten Gewichtsverlust verbleiben. Anschließend wird gekühlt und über ein Edelstahlnetz mit einer Maschenweite von $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ filtriert. Das Filtrat wird in einem verschlossenen Gefäß bei einer Temperatur von 3°C einer Reifezeit von 6 Stunden bis 6 Monaten, in Abhängigkeit von Gewichtsverlust, ausgesetzt. Die resultierende Spinnmasse ist sehr homogen und einige Zeit stabil und spinnbar.

Die Herstellung der Fasern erfolgt an einer Trockenspinnanlage. Dazu wird die Spinnmasse in einen auf -15°C gekühlten Spinnkopf gefüllt, bei einem Druck von 10 bis 15 bar zunächst durch ein Edelstahlnetz mit einer Maschenweite von $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ und dann

durch eine Düse mit einem Durchmesser von 100 μm gepreßt.

Der resultierende Endlosfaden wird nach einer Trockenstrecke von 1 m auf einen rotierenden Zylinder gewickelt.

Die resultierenden Fasern zeigen in Abhängigkeit vom Ansatz, d. h. der zugegebenen Wassermenge, runde, ovale oder knochenförmige Querschnittsformen mit Durchmessern zwischen 5 und 30 μm . Die Querschnittsflächen liegen zwischen 100 bis 400 μm^2 . Die Faseroberfläche ist glatt und zeigt in keinem Fall ein Wellenprofil. Zugfestigkeitsmessungen der Fasern ergaben Werte von 100 bis 800 MPa.

Vom Fasermaterial angefertigte IR-Spektren zeigen eine Si—OH-Bande bei 950 cm^{-1} und C—H-Signale bei 3000 cm^{-1} . Es liegt also eine teilhydrolysierte und teilkondensierte Ethoxy-Silanol-Faser vor. Nach ca. 2 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur sind im IR-Spektrum keine C—H-Schwingungsbanden mehr zu erkennen.

Die Fasern haben sich in teilkondensierte Silanol-Fasern umgewandelt, welche über einen Zeitraum von mehreren Monaten stabil sind.

Patentansprüche

1. Biologisch degradierbare und/oder biologisch resorbierbare Fasern, dadurch erhältlich, daß man aus einer Spinnmasse Fäden zieht und diese gegebenenfalls trocknet, wobei die Spinnmasse eine oder mehrere partiell oder vollständig hydrolytisch kondensierte Verbindungen des Siliciums enthält, die sich durch hydrolytische Kondensation ableiten von Monomeren der allgemeinen Formel I,



in der die Reste X gleich oder verschieden sind und Hydroxy, Wasserstoff, Halogen, Amino, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl bedeuten und sich von Alkyl-Resten ableiten, die gegebenenfalls substituierte geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, darstellen und durch Sauerstoff- oder Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können.

2. Verfahren zur Herstellung von biologisch degradierbaren und/oder biologisch resorbierbaren (Endlos)Fasern nach Anspruch 1 mit glatter Faseroberfläche mit folgenden Merkmalen:

- man fertigt eine Spinnmasse durch hydrolytische (Teil) Kondensation einer oder mehrerer Si-Verbindungen der in Anspruch 1 definierten, allgemeinen Formel I und/oder von diesen abgeleiteten Vorkondensaten;
- man führt die hydrolytische Kondensation, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Zugabe von Wasser durch;
- man setzt eine so große Menge an Wasser ein, daß das molare Verhältnis $\text{SiX}_4 : \text{H}_2\text{O}$ zwischen 1 : 1 und 1 : 10, bevorzugt zwischen 1 : 1.5 und 1 : 2.5 liegt;
- man setzt einen Phasentransferkatalysator oder eine so große Menge eines wasserlöslichen Lösungsmittels (LM) oder Lösungsmittelgemisches ein, daß das molare Verhältnis

LM : $\text{SiX}_4 \geq 1$, bevorzugt > 1 ist;

— nach abgeschlossener Hydrolyse und Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes wird das LM so weit entfernt, bis die resultierende Mischung bei Raumtemperatur und einem Schergefälle von 20 s^{-1} eine Viskosität zwischen 0.05 und 50 Pa·s, bevorzugt zwischen 0.5 und 2 Pa·s aufweist;

— nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die resultierende Mischung einer Filtration unterzogen;

— nach der Filtration wird die resultierende Mischung so lange stehen gelassen, bis sie Spinnfähigkeit erreicht;

— aus der Spinnmasse werden Fäden gezogen und diese gegebenenfalls getrocknet.

3. Verwendung von Fasern gemäß Anspruch 1 als biologisch degradierbare und/oder biologisch resorbierbare Verstärkungsfasern.